

明 細 書

フラーレンシェルチューブとその製造方法

技術分野

この出願の発明は、エネルギー、化学工業、電子・半導体等の各種産業における電界放射デバイス、ガスフィルター、水素吸蔵体、触媒担体など幅広い用途に使用可能なフラーレンシェルチューブとその製造方法に関するものである。

背景技術

フラーレンの存在は 1985 年に外国の研究者によって実験的に証明されたが、その構造モデルは、すでに、1970 年に日本において知られていた。このように、これまでフラーレンの研究では日本は常に世界をリードしてきた。代表的なフラーレンとしては C_{60} が知られているが、 C_{60} 以外にも C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{240} 、 C_{540} 、 C_{720} 等の種々のフラーレンが知られている。このフラーレンの分野における技術の進歩は極めて速く、新しいフラーレン系の化合物が次々と紹介されている。最近では、代表的なフラーレンである C_{60} 結晶を真空熱処理することによってフラーレンの非晶質炭素からなる殻(シェル)構造を生成する方法(非特許文献 1) や、液-液界面析出法によってフラーレンウィスカー(炭素細線)を作製する方法等もこの出願の発明者らによって提案されている(たとえば、特許文献 1 および非特許文献 2, 3)。

一方、炭素の壁構造を持つチューブとしては、カーボンナノチューブが知られている。

このカーボンナノチューブはグラファイトシートを円筒状に丸めた構造のものである。このようなカーボンナノチューブの構造とは相違して、フラーレン針状結晶等の対称性が空間群によって規定される 3 次元周期構造を有するフラーレンウィスカー(FW)やフラーレンナノウィスカー(FNW)から生成されるフラーレンシェルチューブの構造

が想定される。しかしながら、これまで、フラーレンの結晶を熱処理することによってフラーレンシエルが生成されることは知られているが、チューブ状のフラーレンシエル（以後、フラーレンシエルチューブと称す）やこのものを得るための方法はこれまで全く知られていない。

特許文献 1 : 特開 2 0 0 3 - 1 6 0 0 号

非特許文献 1 : H. Sakuma, M. Tachibana, H. Sugiura, K. Kojima, S. Ito, T. Sekiguchi, Y. Achiba, J. Mater. Res., 12 (1997) 154 5.

非特許文献 2 : K. Miyazawa, Y. Kuwasaki, A. Obayashi and M. Kuwabara, " C60 nanowhiskers formed by the liquid-liquid interfacial precipitation method" , J. Mater. Res., 17 [1] (2002) 83.

非特許文献 3 : Kun'ichi Miyazawa " C70 Nanowhiskers Fabricated by Forming Liquid /Liquid Interfaces in the Systems of Toluene Solution of C70 and Isopropyl Alcohol" , J. Am. Ceram. Soc., 85 [5] (2002) 1297.

フラーレンシエルチューブは構造的に見ても水素吸蔵体、触媒担体、新規半導体、電界放射材料、燃料電池電極材料などの用途に使用できるものとして期待されるが、前記のとおり、フラーレンシエルチューブを製造するための方法やこのフラーレンシエルチューブ構造についての様々な可能性については知られていないのが実情である。

そこで、この出願の発明は新しい機能性材料として期待されるフラーレンシエルチューブとその製造方法を提供することを課題としている。

発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第 1 には、フラーレンのウィスカーまたはファイバーを 5 0 0 ~ 1 0 0 0 ℃ の温度範囲で熱処理するフラーレンシエルチューブの製造方法を提供する。

第 2 には、フラーレンが C₆₀ フラーレン、C₇₀ 以上の高次フラーレン、

金属内包フラーレン、またはフラーレン誘導体である上記のフラーレンシェルチューブの製造方法を提供する。

また、この出願の発明は、第3には、直径が10 nm～100 μmで長さが100 nm以上であるフラーレンシェルチューブを提供する。

第4には、チューブ壁が結晶質炭素または非結晶質炭素である上記のフラーレンシェルチューブを提供する。

第5には、チューブの端部が閉鎖または開口している上記のフラーレンシェルチューブを提供する。

第6には、内部が中空であるか、または内部が充填されている上記のフラーレンシェルチューブを提供する。

図面の簡単な説明

図1は、フラーレンナノウィスカーを600℃で、30分間、真空中で加熱することによって作製したフラーレンシェルチューブの透過電子顕微鏡（TEM）写真である。

図2は、フラーレンナノウィスカーを700℃で、30分間、真空中で加熱することによって作製したフラーレンシェルチューブの透過電子顕微鏡（TEM）写真である。

図3は、フラーレンナノウィスカーを600℃で、30分間、真空中で加熱することによって作製したフラーレンシェルチューブの透過電子顕微鏡（TEM）写真である。

図4は、フラーレンナノウィスカーを600℃で、30分間、真空中で加熱することによって作製した内部に充填組織を持つフラーレンシェルチューブの透過電子顕微鏡（TEM）写真である。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

この出願の発明では、各種のフラーレンのウィスカーやファイバーを500～1000℃の温度範囲で熱処理することによりフラーレンシ

エルチューブを製造するが、この場合のフラーレンとは、代表的な C_{60} のウィスカーやファイバーだけでなく、 C_{70} 以上の高次フラーレン、金属内包フラーレンさらにはこれまでに知られているもの等の各種のフラーレン誘導体のウィスカーやファイバーを含むものである。

熱処理の対象とするこれら各種フラーレンのウィスカーやファイバーについては、前記の特許文献 1 等としてこの出願の発明者らが提案しているような、フラーレンをトルエン、キシレン、ベンゼン、ヘキサン、ペンタン、 CS_2 等の第 1 溶媒に溶解し、この溶液に第 1 溶媒より溶解度が低く、しかも互いに直ちに混合しないペンタノール、ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、 n -プロピルアルコール、メタノール、エタノール等のアルコール系の第 2 溶媒を加え、これを常温近辺の温度（ $3^{\circ}C \sim 30^{\circ}C$ ）に保ちながら第 1 溶媒と第 2 溶媒の液-液界面にてフラーレンの針状結晶であるウィスカーやファイバー等を析出させる、いわゆる液-液界面析出法により調製することができる。

$500^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ の温度での加熱は、真空中またはガス雰囲気下において行うが、この場合の真空度は $1 Pa$ 以下の圧力とし、また、ガス雰囲気下としては $10^{-1} Pa$ 以下の酸素分圧とすること等が考慮される。アルゴン等の不活性ガスが存在してもよい。

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん、以下の例によって発明が限定されることはない。

実施例

<実施例 1>

液-液界面析出法に従って、まず、より純度 99.5% のフラーレン (C_{60}) を飽和させたトルエン 30 ml にイソプロピルアルコール 30 ml を静かに添加する。この溶液を室温（ $15^{\circ}C \sim 21^{\circ}C$ ）で約 50 時間保持してフラーレンナノウィスカーを作製する。次いで、作製されたフラーレンナノウィスカーを真空中で $600^{\circ}C$ に保持して 30 分間程度熱処理すると非晶質炭素の壁を持つフラーレンシェルチューブが作製される。

図 1 は作製されたフラーレンシェルチューブの透過電子顕微鏡 (TE

M)の写真である。写真に示されているようにフラーレンナノウィスカーから作製したフラーレンシェルチューブはナノメートルオーダーの直径を持ち、かつ、矢印で示されているように、元々のフラーレンナノウィスカーの晶癖面を反映して多角形の壁構造を持つものが存在することが確認される。なお、ここでいう晶癖とは結晶の大きさと形状の特徴のことである。

図2はフラーレンナノウィスカーを700℃で、30分間、真空中で加熱することによって作製したフラーレンシェルチューブ壁の透過電子顕微鏡(TEM)の写真である。透過電子顕微鏡写真からフラーレンシェルチューブ壁の厚みは約30nmの非晶質炭素であることが確認される。

また、図3はフラーレンシェルチューブ壁の透過電子顕微鏡(TEM)の写真である。

フラーレンシェルチューブは図3に示されているように端は閉じている場合があることも観察される。また、フラーレンシェルチューブの内部が図4に示されているように充填組織を持つものも観察される。シェルチューブ構造ができる途中として非晶質炭素が充填された状態であると推察される。

もちろん、この出願の発明は以上の実施形態および実施例に限定されるものではなく、詳細については様々な態様が可能である。

産業上の利用可能性

この出願の第1の発明のフラーレンシェルチューブの製造方法によれば、エネルギー、触媒、半導体産業における電界放射デバイス、ガスフィルター、水素吸蔵体、触媒担体など広範囲な用途での機能性材料として有用なフラーレンシェルチューブを得ることができる。

第2の発明のフラーレンシェルチューブの製造方法によれば、上記と同様な効果が得られ、さらに好適に使用できるフラーレンが選定できる。

第3の発明によれば、特有の大きさのフラーレンシェルチューブが提供される。

第4の発明によれば、上記と同様な効果が得られ、さらにフラーレンシェルチューブを構成する炭素の壁の形態が特定化されることになる。

第5の発明によれば、上記と同様な効果が得られ、さらにフラーレンシェルチューブ壁の端部の構造が特定化されることになる。

第6の発明によれば、フラーレンシェルチューブ内部の態様が特定化されることになる。

この出願の発明で得られるフラーレンシェルチューブは、新しい機能性材料として、エネルギー、化学工業、電子・半導体等の各種産業における電界放射デバイス、ガスフィルター、水素吸蔵体、触媒担体など幅広い用途に有用となる。

請求の範囲

1. フラーレンのウィスカーまたはファイバーを500～1000℃の温度範囲で熱処理することを特徴とするフラーレンシェルチューブの製造方法。
2. フラーレンがC₆₀ フラーレン、C₇₀ 以上の高次フラーレン、金属内包フラーレン、またはフラーレン誘導体であることを特徴とする請求項1のフラーレンシェルチューブの製造方法。
3. 直径が10nm～100μmの範囲で長さが100nm以上であることを特徴とするフラーレンシェルチューブ。
4. チューブ壁が結晶質炭素または非結晶質炭素であることを特徴とする請求項3のフラーレンシェルチューブ。
5. チューブの端部が閉鎖または開口していることを特徴とする請求項3または4のフラーレンシェルチューブ。
6. 内部が中空であるか、または内部が充填されていることを特徴とする請求項3ないし5のいずれかのフラーレンシェルチューブ。

図 1

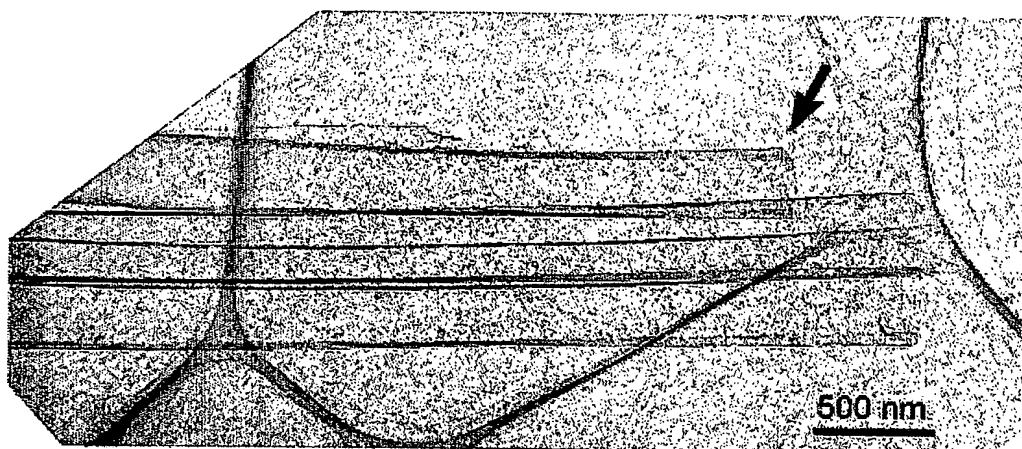


図 2

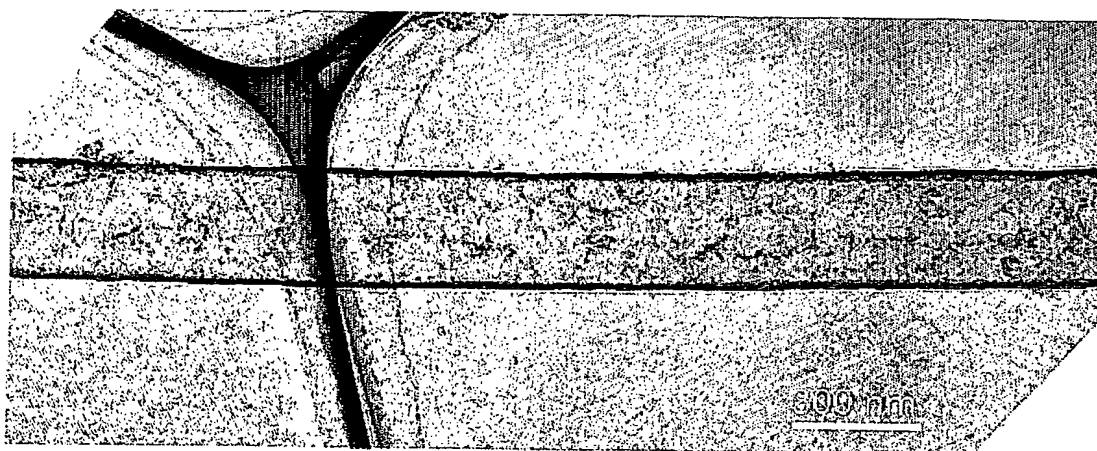


図 3

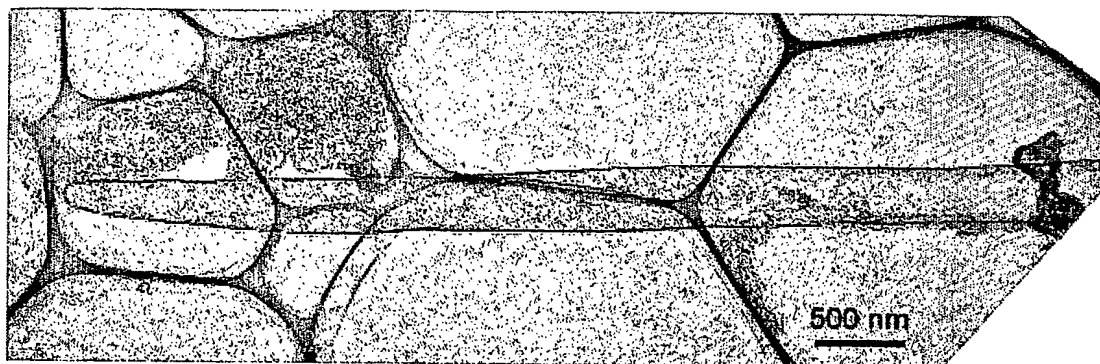
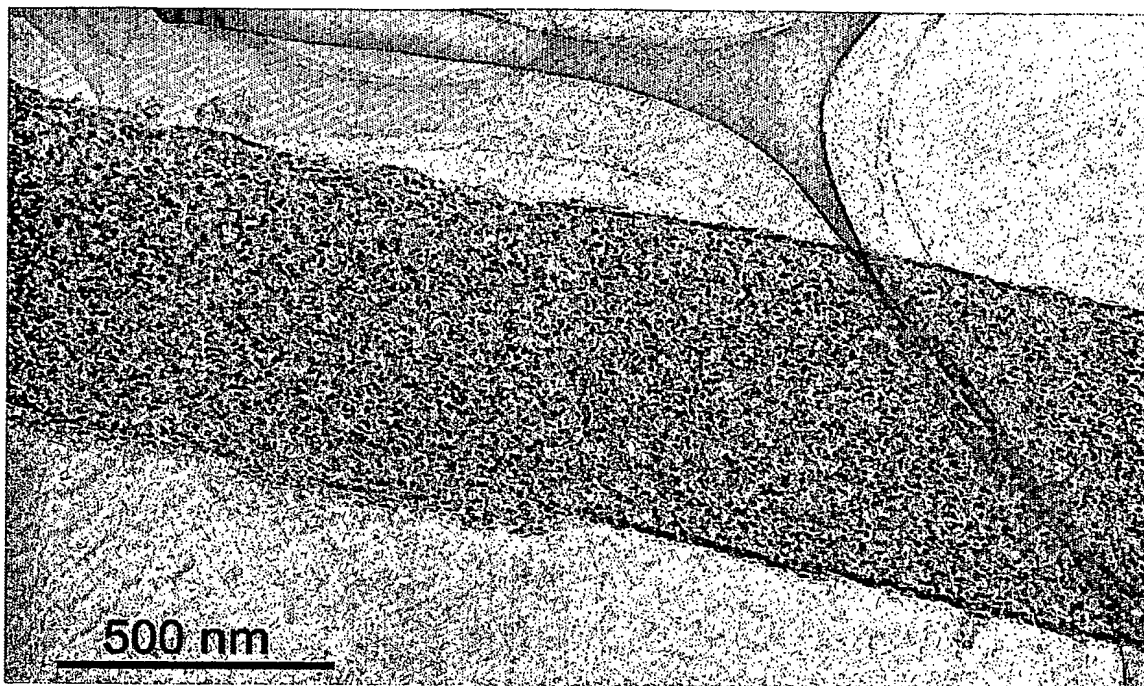


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014878

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B31/00-31/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST, WPI/L, SCIENCE DIRECT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Masahisa FUJINO, et al., In situ observation of the behavior of C ₆₀ whiskers under heating by TEM, Fullerene Nanotube Sogo Symposium, 23 July, 2003 (23.07.03), Vol.25th, page 42	1-6
X	JP 2003-001600 A (President of The University of Tokyo), 08 January, 2003 (08.01.03), Claim 2 & US 2002/0192143 A1	3-6
A	C ₆₀ nanowhiskers formed by the liquid-liquid interfacial precipitation method, J.MATER.RES., 2002, Vol.17, No.1, pages 83 to 88	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 January, 2005 (05.01.05)

Date of mailing of the international search report
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014878

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	MIYAZAWA K. et al., Fabrication and properties of fullerene nanowhiskers and nanofibers, TRANS.MATER.RES.SOC.JPN., 2004, August, Vol.29, No.5, p.19965-1968	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C01B31/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C01B31/00-31/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST, WPI/L, SCIENCE DIRECT

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	MASAHISA FUJINO, et al., In situ observation of the behavior of C ₆₀ whiskers under heating by TEM, フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2003.07.23, Vol.25th, p.42	1-6
X	JP 2003-001600 A (東京大学長) 2003.01.08, 特許請求の範囲の請求項2 & US 2002/0192143 A1	3-6
A	C ₆₀ nanowhiskers formed by the liquid-liquid interfacial precipitation method, J. MATER. RES., 2002, Vol.17, No.1, p.83-88	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.01.2005

国際調査報告の発送日

25.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉田 直裕

4G

3028

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	MIYAZAWA K, et al., Fabrication and properties of fullerene nanowhiskers and nanofibers, TRANS.MATER.RES.SOC.JPN, 2004.08, Vol.29, No.5, p.19965-1968	1 - 6